

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-248298

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

F25B 43/04

F25B 1/00

(21)Application number : 10-064156

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1998

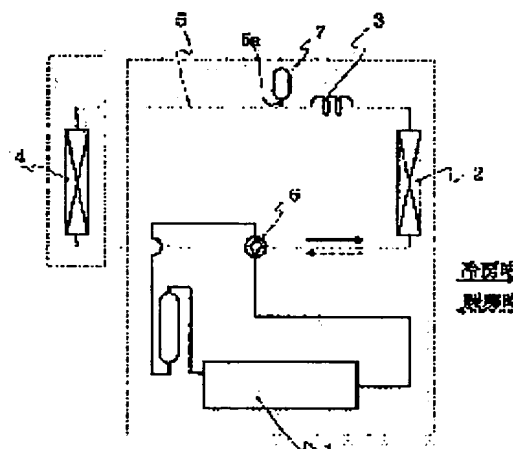
(72)Inventor : SATO NARIHIRO  
NUMAMOTO HIRONAO  
WATANABE YUKIO  
HANEDA KANJI  
FUJITAKA AKIRA  
KOBAYASHI YOSHINORI  
KUSUMARU YUICHI

## (54) REFRIGERATION CYCLE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure stabilized operation over a long term by arranging a noncondensable gas capturing mechanism in a refrigeration cycle employing hydrocarbon of specified carbon number containing no halogen atom as refrigerant.

**SOLUTION:** The refrigeration cycle comprises a refrigeration compressor 1, a condenser 2, an expansion mechanism 3, e.g. a capillary, an evaporator 4, and piping 5 for coupling them. Hydrocarbon of 2C-4C, e.g. ethane, propane or butane, containing no halogen atom is employed as refrigerant. Furthermore, a noncondensable gas capturing mechanism 7 is disposed in the branch pipe 5a of a refrigeration cycle in order to minimize pressure loss thereof. The mechanism 7 captures hydrogen principally and employs a hydrogen occlusion alloy having no adverse effect on the refrigeration cycle. A hydrogen occlusion alloy having high hydrogen emission temperature is optimally employed because hydrogen is not emitted during refrigeration cycle operation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The refrigerating cycle characterized by coming to allot a non-condensable gas prehension device into the refrigerating cycle which used as the refrigerant the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom.
- [Claim 2] The refrigerating cycle according to claim 1 characterized by said non-condensable gas prehension device containing a hydrogen storing metal alloy.
- [Claim 3] The refrigerating cycle according to claim 2 characterized by the hydrogen desorption temperature of said hydrogen storing metal alloy being higher than a discharge temperature.
- [Claim 4] The refrigerating cycle according to claim 3 characterized by the hydrogen desorption temperature of said hydrogen storing metal alloy being 150 degrees C or more.
- [Claim 5] A refrigerating cycle given in claim 2 thru/or any of 4 they are. [ which is characterized by said hydrogen storing metal alloy being a magnesium system alloy ]
- [Claim 6] The refrigerating cycle according to claim 1 characterized by said non-condensable gas prehension device containing a zeolite with a pole diameter of 0.5nm or more.
- [Claim 7] A refrigerating cycle given in claim 1 thru/or any of 6 they are. [ which is characterized by installing said non-condensable gas prehension device into the branch pipe of a refrigerating cycle ]
- [Claim 8] It is the refrigerating cycle characterized by a hydrocarbon coming to allot the non-condensable gas separation mechanism which it does not pass [ separation mechanism ] but passes hydrogen, and CO and CO2 into the refrigerating cycle which used as the refrigerant the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom.
- [Claim 9] The refrigerating cycle according to claim 8 characterized by using the polyimide film as said non-condensable gas separation mechanism.
- [Claim 10] The refrigerating cycle according to claim 8 or 9 characterized by installing said non-condensable gas separation mechanism in from a condenser outlet before an evaporator inlet port.
- [Claim 11] A refrigerating cycle given in claim 1 thru/or any of 10 they are. [ which is characterized by using carbonate system refrigerating machine oil as said refrigerating machine oil ]

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the refrigerating cycle mainly used for an air conditioner, an air dryer, refrigeration equipment, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the frozen air conditioner which compresses and uses refrigerants, such as an air-conditioning machine, a refrigerator, and a showcase, the hydrocarbon which contains a fluorine atom conventionally has been used as a refrigerant. Although the hydrocarbons which contain a chlorine atom especially in addition to a fluorine atom have been used for years as a refrigerant with sufficient incombustibility and the sufficient engine performance, although this CFC (chlorofluorocarbon) and HCFC(s) (hydrochlorofluorocarbon) have the chlorine atom therefore, they are emitted to atmospheric air, and since it became clear to destroy an ozone layer when the stratosphere had been arrived at, that use is forbidden or restricted globally in recent years. Although HFC (hydro fluorocarbon) which does not contain a chlorine atom instead of these is being used, although not had, since the life in the inside of atmospheric air is long, the property which destroys an ozone layer has large greenhouse effect, and when preventing the global warming which has been a problem in recent years, it cannot necessarily be said as a satisfactory refrigerant. the frozen air conditioner using the hydrocarbon which is markedly alike and does not contain a small halogen atom if it compares with the hydrocarbons in which ozone modulus of rupture is zero, and a global warming potential also contains a halogen atom instead of the hydrocarbons containing the above-mentioned halogen atom, although it is strong inflammability as a refrigerant is put in practical use in part as a refrigerator, and the possibility of still more large-sized device development is being examined. By the way, in the refrigerating cycle using the hydrocarbons containing the conventional halogen atom, mineral oil, polyalkylene glycol oil, a polyol-ester oil, a polyvinyl ether oil, etc. are used as refrigerating machine oil. These refrigerating machine oil is disassembled by the elevated temperature of the sliding section in a compressor, and it is known that non-condensable gas, such as methane and ethane, will occur (JP,7-294065,A etc.). In order to remove this non-condensable gas, in JP,7-294065,A etc., arranging the filter which filled the adsorbent from which non-condensable gas, such as moisture, methane, and air, is removed in a refrigerating cycle is indicated. Moreover, as an approach of removing non-condensable gas from a refrigerant, when a refrigerant is made to liquefy in JP,8-303909,A etc., performing operation which removes a gas from a liquid is indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the refrigerating cycle using a hydrocarbon system refrigerant, there is a trouble that hydrogen mainly occurs, as a result of radical generating by the pyrolysis of a hydrocarbon system refrigerant etc. Hydrogen increases the input of a refrigerating cycle as non-condensable gas, and has the technical problem that it finally results

in the non-cold. This invention aims at offering the refrigerant compression equation refrigerating cycle containing the hydrocarbon system refrigerant of the carbon numbers 2-4 which do not contain the halogen atom which can operate much more stably over a long period of time.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A passage according to claim 1, the refrigerating cycle of this invention is a refrigerating cycle characterized by coming to allot a non-condensable gas prehension device into the refrigerating cycle which used as the refrigerant the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom so that it may solve said technical problem. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 2 is a refrigerating cycle characterized by said non-condensable gas prehension device containing a hydrogen storing metal alloy in said refrigerating cycle according to claim 1. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 3 is a refrigerating cycle characterized by the hydrogen desorption temperature of said hydrogen storing metal alloy being higher than a discharge temperature in said refrigerating cycle according to claim 2. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 4 is a refrigerating cycle characterized by the hydrogen desorption temperature of said hydrogen storing metal alloy being 150 degrees C or more in said refrigerating cycle according to claim 3. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 5 is a refrigerating cycle characterized by said hydrogen storing metal alloy being a magnesium system alloy in a refrigerating cycle given in any [ said claim 2 thru/or ] of 4 they are. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 6 is a refrigerating cycle characterized by said non-condensable gas prehension device containing a zeolite with a pore diameter of 0.5nm or more in said refrigerating cycle according to claim 1. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 7 is a refrigerating cycle characterized by installing said non-condensable gas prehension device into the branch pipe of a refrigerating cycle in a refrigerating cycle given in any [ said claim 1 thru/or ] of 6 they are. Moreover, it is the refrigerating cycle characterized by a hydrocarbon coming to allot the non-condensable gas separation mechanism which it does not pass [ separation mechanism ] but passes hydrogen, and CO and CO<sub>2</sub> into the refrigerating cycle which used as the refrigerant the hydrocarbon of carbon numbers 2-4 with which a refrigerating cycle according to claim 8 does not contain a halogen atom. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 9 is a refrigerating cycle characterized by using the polyimide film as said non-condensable gas separation mechanism in said refrigerating cycle according to claim 8. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 10 is a refrigerating cycle characterized by installing said non-condensable gas separation mechanism in from a condenser outlet before an evaporator inlet port in said refrigerating cycle according to claim 8 or 9. Moreover, a refrigerating cycle according to claim 11 is a refrigerating cycle characterized by using carbonate system refrigerating machine oil as said refrigerating machine oil in a refrigerating cycle given in any [ said claim 1 thru/or ] of 10 they are.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained using drawing. The gestalt of the operation explained below is the configuration of having added one of the special features of (a) non-condensable gas prehension device which lists at a degree the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom into a refrigerating cycle in the refrigerant compression equation refrigerating cycle included as a refrigerant, and (b) non-condensable gas separation mechanism. It can make it indispensable to use the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom as said refrigerant, and ethane, a propane, butane, etc. can be used.

[0006] The (a) type first mentioned above is explained using drawing. Drawing 1 is the whole refrigerating cycle block diagram. A refrigerating cycle consists of expansion devices 3, such as the frozen compressor 1, a condenser 2, and a capillary, an evaporator 4, and piping 5 that connects these further, as shown in drawing 1 . Moreover, it has a four way valve 6, and the passage of an actuation medium can be converted and the function of a condenser 2 and an evaporator 4 can be made to exchange by this change-over.

[0007] (a) Arrange the non-condensable gas prehension device 7 in a refrigerating cycle in the refrigerating cycle of a type. By installing into branch pipe 5a of a refrigerating cycle, as shown in drawing 1 , the non-condensable gas prehension device 7 can make pressure loss of a

refrigerating cycle min. Although what kind of thing is sufficient as it as long as this non-condensable gas prehension device 7 does not have a bad influence on a refrigerating cycle by the device which can mainly catch hydrogen, its engine performance which catches hydrogen is [ using a hydrogen storing metal alloy ] highly desirable. Moreover, CO and CO<sub>2</sub> which are non-condensable gas In order to remove, it is optimal to use a zeolite with a pore diameter of 0.5nm or more in which the adsorption engine performance does not deteriorate with moisture. Thus, it becomes possible to remove the non-condensable gas which has a bad influence on a refrigerating cycle by using a hydrogen storing metal alloy and a zeolite, and the dependability which is a refrigerating cycle improves.

[0008] What has hydrogen desorption temperature high as a hydrogen storing metal alloy is the optimal, without emitting hydrogen during refrigerating cycle operation. That is, it is desirable to have hydrogen desorption temperature higher than a compressor discharge temperature with the highest coolant temperature within a refrigerating cycle. It is optimal that hydrogen desorption temperature is more specifically with a hydrogen storing metal alloy 150 degrees C or more. There are magnesium system hydrogen storing metal alloys, such as magnesium, a magnesium nickel alloy, a magnesium calcium alloy, and a magnesium copper alloy, to fulfill such conditions. These can carry out occlusion of about 5% of the weight of the hydrogen of a self-weight. As a non-condensable gas removal device, occlusion of the about [ 1g ] hydrogen can be carried out by using about 20g of hydrogen storing metal alloys. This is equivalent to 0.5 mols of hydrogen, and can carry out occlusion of the 11l. gas hydrogen in ordinary temperature ordinary pressure. Thus, the dependability of a refrigerating cycle can be raised by removing the hydrogen produced by refrigerant decomposition.

[0009] Next, the case of the (b) type mentioned above is explained. (b) About a type, as shown in drawing 2, in a refrigerating cycle, it does not pass but the hydrocarbon of carbon numbers 2-4 can be realized by arranging hydrogen and the non-condensable gas separation mechanism 8 which passes CO and CO<sub>2</sub>. As for the non-condensable gas separation mechanism 8 which divides this refrigerant and non-condensable gas, it is simple to use a demarcation membrane, and it is desirable. Non-condensable gas, such as hydrogen, and CO, CO<sub>2</sub>, can be emitted into atmospheric air from the inside of a refrigerating cycle by using PTFE, polyimide, etc. as a demarcation membrane. As a result, the non-condensable gas concentration in a refrigerating cycle can decrease, and the dependability of a refrigerating cycle can be raised.

[0010] Since pressure loss is made as for incorporating branch pipe 5a as shown in drawing 3 into a refrigerating cycle to min, this non-condensable gas separation mechanism 8 is desirable. In drawing 3, the demarcation membrane 9 is supported by the demarcation membrane presser foot 10 at the end of branch pipe 5a. An about 100-micrometer thick film is sufficient as this demarcation membrane 9. Non-condensable gas is emitted by the concentration difference of internal and external non-condensable gas out of a refrigerating cycle at the time of a halt.

[0011] Since said non-condensable gas separation mechanism 8 is not exposed to a high-pressure refrigerant by installing in from condenser 2 outlet before evaporator 4 inlet port and can remove a noncondensing gas, it is the optimal. Since migration takes place with the partial pressure difference of the internal and external purpose gas in separation by the film, and degradation of a demarcation membrane is only urged to the pressure by the refrigerant which does not penetrate the film, its dependability of the removal device of non-condensable gas improves by installing in a part for the depression of a refrigerating cycle.

[0012] In addition, although a compatible oil with refrigerants, such as mineral oil and an alkylbenzene oil, and phase separation oils, such as a polycarbonate oil, can be used as refrigerating machine oil with the gestalt of this operation illustrated as the aforementioned (a) type and a (b) type, since using a polycarbonate oil can make the amount of refrigerants min and it can minimize generating of non-condensable gas, it is desirable. In addition, when a polycarbonate oil is used, they are CO and CO<sub>2</sub>. Although it generates, they can be emitted out of a refrigerating cycle by non-condensable gas demarcation membranes, such as removal or polyimide, by non-condensable gas removal devices, such as a zeolite.

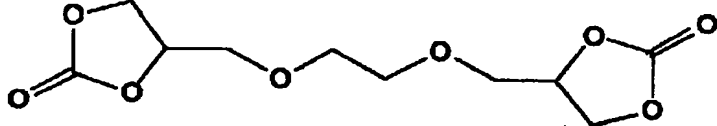
[0013]

[Example] Hereafter, a concrete example is given and explained. Change of the yield of non-

condensable gas and the consumed electric power of an air-conditioner was considered about each (a) type and (b) type refrigerating cycle created as mentioned above. Here, as a non-condensable gas separation mechanism, the polyimide demarcation membrane was used, respectively, using a magnesium-calcium system hydrogen storing metal alloy and a zeolite with a pole diameter of 1.0nm as a non-condensable gas prehension device. Moreover, using polycarbonate 200g which has the molecular structure of (\*\* 1) as refrigerating machine oil, it enclosed with refrigerant R290 (propane) 350g, and the refrigerating cycle using a scrolling compressor was created.

[0014]

[Formula 1]



[0015] In addition, the refrigerating cycle which has neither a non-condensable gas prehension device nor a non-condensable gas removal device like a non-condensable gas separation mechanism as an example of a comparison here was also created to coincidence, and comparison examination was performed. Analysis of non-condensable gas samples a gaseous phase after shutdown, and is a gas chromatograph (TCD detector use). It analyzed. The concentration of the sum total of non-condensable gas (hydrogen, a carbon monoxide, carbon dioxide) is 500 or less volppms after 3000-hour operation in what has the non-condensable gas prehension device by which it is characterized [ of this invention ], or a non-condensable gas removal device like a non-condensable gas separation mechanism, and the upward tendency was not looked at by consumed electric power. On the other hand, in the refrigerating cycle without these non-condensable gas removal devices, the sum total of non-condensable gas amounted to 16000 ppm after 3000-hour operation, and consumed electric power also increased from immediately after the start up, and increased 7% after 3000-hour operation. Thus, in the example of this invention, there was little stagnation into the system of non-condensable gas, and increase of consumed electric power was not seen, either.

[0016]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the non-condensable gas in a refrigerating cycle is removable by allotting a non-condensable gas prehension device into a refrigerating cycle in the refrigerating cycle which used as the refrigerant the hydrocarbon of the carbon numbers 2-4 which do not contain a halogen atom according to this invention, improvement in the dependability of a refrigerating cycle can be aimed at. Moreover, since a non-condensable gas prehension device can carry out occlusion removal of the hydrogen produced by disassembly of the hydrocarbon of carbon numbers 2-4 by including a hydrogen storing metal alloy efficiently, it can aim at improvement in the dependability of a refrigerating cycle. Moreover, since CO and CO<sub>2</sub> which are non-condensable gas can be removed without starting the degradation by moisture when a non-condensable gas prehension device contains a zeolite with a pole diameter of 0.5nm or more, improvement in the dependability of a refrigerating cycle can be aimed at. Moreover, since removal of non-condensable gas can be performed pressing down the pressure loss of a refrigerating cycle to the minimum by installing a non-condensable gas prehension device into the branch pipe of a refrigerating cycle, improvement in dependability of a refrigerating cycle can be aimed at. Moreover, in a refrigerating cycle, since a hydrocarbon can remove non-condensable gas from the inside of a refrigerating cycle by preparing the non-condensable gas separation mechanism which it does not pass [ separation mechanism ] but passes hydrogen, CO, and CO<sub>2</sub>, it can aim at improvement in dependability of a refrigerating cycle. Moreover, by installing a non-condensable gas separation mechanism in from a condenser outlet before an evaporator inlet port, the dependability of a non-condensable gas separation mechanism can improve, and improvement in dependability of a refrigerating cycle can be aimed at.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the refrigerating cycle whole block diagram equipped with the non-condensable gas removal device which is the gestalt of 1 operation of this invention refrigerating cycle.

[Drawing 2] It is the refrigerating cycle whole block diagram equipped with the non-condensable gas separation mechanism which is the gestalt of other operations of this invention refrigerating cycle.

[Drawing 3] It is the sectional view showing the condition of having prepared the non-condensable gas separation mechanism of drawing 2 in the branch pipe of a refrigerating cycle.

[Description of Notations]

- 1 Frozen Compressor
- 2 Condenser
- 3 Expansion Device
- 4 Evaporator
- 5 Piping
- 5a branch pipe
- 6 Four Way Valve
- 7 Non-condensable Gas Prehension Device
- 8 Non-condensable Gas Separation Mechanism
- 9 Non-condensable Gas Demarcation Membrane
- 10 Non-condensable Gas Demarcation Membrane Presser Foot

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-248298

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

F 2 5 B 43/04  
1/00

識別記号

3 9 5

F I

F 2 5 B 43/04  
1/00

Z

3 9 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-64156

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 成広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 沼本 浩直

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 渡邊 幸男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼ (外 1 名)

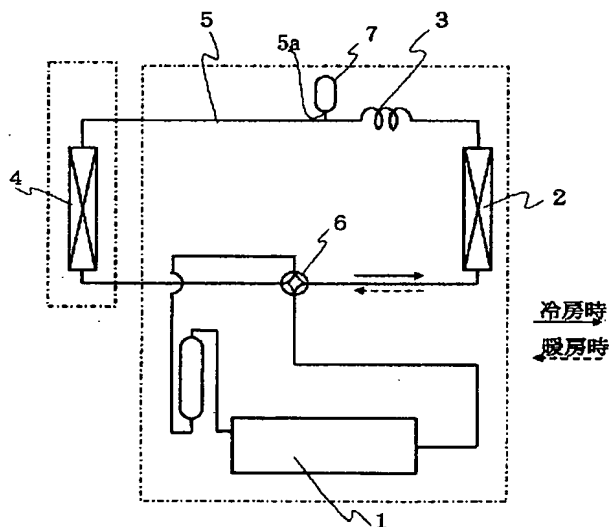
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍サイクル

(57) 【要約】

【課題】 系内に発生する非凝縮性気体を除去し、長期間に渡ってより一層安定的に動作可能な、炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルを提供すること。

【解決手段】 ハロゲン原子を含まない炭素数2から4の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクル中に非凝縮性気体捕捉機構または非凝縮性気体分離機構を配してなることを特徴とする冷凍サイクル。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ハロゲン原子を含まない炭素数 2 から 4 の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクル中に非凝縮性気体捕捉機構を配してなることを特徴とする冷凍サイクル。

【請求項 2】 前記非凝縮性気体捕捉機構が水素吸蔵合金を含むことを特徴とする請求項 1 記載の冷凍サイクル。

【請求項 3】 前記水素吸蔵合金の水素放出温度が吐出温度より高いことを特徴とする請求項 2 記載の冷凍サイクル。

【請求項 4】 前記水素吸蔵合金の水素放出温度が 150 °C 以上であることを特徴とする請求項 3 記載の冷凍サイクル。

【請求項 5】 前記水素吸蔵合金がマグネシウム系合金であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 の何れかに記載の冷凍サイクル。

【請求項 6】 前記非凝縮性気体捕捉機構が細孔径 0.5 nm 以上のゼオライトを含むことを特徴とする請求項 1 記載の冷凍サイクル。

【請求項 7】 前記非凝縮性気体捕捉機構を冷凍サイクルの分岐管中に設置することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の冷凍サイクル。

【請求項 8】 ハロゲン原子を含まない炭素数 2 から 4 の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクル中に、炭化水素は通過せず水素、CO、CO<sub>2</sub> を通過させる非凝縮性気体分離機構を配してなることを特徴とする冷凍サイクル。

【請求項 9】 前記非凝縮性気体分離機構としてポリイミド膜を用いることを特徴とする請求項 8 記載の冷凍サイクル。

【請求項 10】 前記非凝縮性気体分離機構を凝縮器出口から蒸発器入口までの間に設置することを特徴とする請求項 8 または 9 記載の冷凍サイクル。

【請求項 11】 前記冷凍機油としてカーボネート系冷凍機油を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の冷凍サイクル。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として空気調和機、除湿装置、冷蔵装置などに用いる冷凍サイクルに関する。

【0002】

【従来の技術】空調機、冷蔵庫、ショーケース等の冷媒を圧縮して用いる冷凍空調装置においては、従来フッ素原子を含有する炭化水素が冷媒として用いられてきた。特にフッ素原子以外に塩素原子を含有する炭化水素類は不燃性かつ性能がよい冷媒として長年用いられてきたが、この CFC（クロロフルオロカーボン）や HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）類は塩素原子を有しているがゆえに大気へ放出され、成層圏に達してしまった場合にオゾン層を破壊してしまうことが明らかにな

ったため、近年その使用が世界的に禁止または制限されている。これらに代わって塩素原子を含まない HFC（ハイドロフルオロカーボン）が使用されつつあるが、オゾン層を破壊する性質は有しないものの大気中での寿命が長いために温室効果が大きく、近年問題になっている地球温暖化を防止する上では必ずしも満足な冷媒とはいえない。上記ハロゲン原子を含有する炭化水素類の代わりに、強燃性ではあるがオゾン破壊係数がゼロでありかつ地球温暖化係数もハロゲン原子を含有する炭化水素類に比べれば格段に小さいハロゲン原子を含まない炭化水素を冷媒として用いる冷凍空調装置は、冷蔵庫として一部実用化され、さらに大型の機器開発の可能性が検討されつつある。ところで、従来のハロゲン原子を含有する炭化水素類を用いた冷凍サイクルでは冷凍機油として鉱油、ポリアルキレングリコール油、ポリオールエステル油、ポリビニルエーテル油などが用いられる。これらの冷凍機油は圧縮機内の摺動部の高温により分解され、メタン、エタン等の非凝縮性気体が発生することが知られている（特開平 7 - 2 9 4 0 6 5 号公報など）。この非凝縮性気体を除去するために、特開平 7 - 2 9 4 0 6 5 号公報などにおいて、冷凍サイクル内に水分、メタン、空気等の非凝縮性気体を除去する吸着剤を満たしたフィルターを配することが開示されている。また、冷媒から非凝縮性気体を除去する方法としては、特開平 8 - 3 0 3 9 0 9 号公報などにおいて、冷媒を液化させた際に液体から気体を除去する運転をおこなうことが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルでは、炭化水素系冷媒の熱分解などによるラジカル発生の結果、主に水素が発生するという問題点がある。水素は非凝縮性気体として冷凍サイクルの入力を増大させ、最後には不冷に至るという課題がある。本発明は、長期間に渡ってより一層安定的に動作可能な、ハロゲン原子を含まない炭素数 2 から 4 の炭化水素系冷媒を含む冷媒圧縮式冷凍サイクルを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の冷凍サイクルは、請求項 1 に記載の通り、前記課題を解決するべく、ハロゲン原子を含まない炭素数 2 から 4 の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクル中に非凝縮性気体捕捉機構を配してなることを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項 2 記載の冷凍サイクルは、前記請求項 1 記載の冷凍サイクルにおいて、前記非凝縮性気体捕捉機構が水素吸蔵合金を含むことを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項 3 記載の冷凍サイクルは、前記請求項 2 記載の冷凍サイクルにおいて、前記水素吸蔵合金の水素放出温度が吐出温度より高いことを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項 4 記載の冷凍サイクルは、前記請

請求項3記載の冷凍サイクルにおいて、前記水素吸蔵合金の水素放出温度が150℃以上であることを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項5記載の冷凍サイクルは、前記請求項2乃至4の何れかに記載の冷凍サイクルにおいて、前記水素吸蔵合金がマグネシウム系合金であることを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項6記載の冷凍サイクルは、前記請求項1記載の冷凍サイクルにおいて、前記非凝縮性気体捕捉機構が細孔径0.5nm以上のゼオライトを含むことを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項7記載の冷凍サイクルは、前記請求項1乃至6の何れかに記載の冷凍サイクルにおいて、前記非凝縮性気体捕捉機構を冷凍サイクルの分岐管中に設置することを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項8記載の冷凍サイクルは、ハロゲン原子を含まない炭素数2から4の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクル中に、炭化水素は通過せず水素、CO、CO<sub>2</sub>を通過させる非凝縮性気体分離機構を配してなることを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項9記載の冷凍サイクルは、前記請求項8記載の冷凍サイクルにおいて、前記非凝縮性気体分離機構としてポリイミド膜を用いることを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項10記載の冷凍サイクルは、前記請求項8または9記載の冷凍サイクルにおいて、前記非凝縮性気体分離機構を凝縮器出口から蒸発器入口までの間に設置することを特徴とする冷凍サイクルである。また、請求項11記載の冷凍サイクルは、前記請求項1乃至10の何れかに記載の冷凍サイクルにおいて、前記冷凍機油としてカーボネート系冷凍機油を用いることを特徴とする冷凍サイクルである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。以下に説明する実施の形態は、ハロゲン原子を含まない炭素数2から4の炭化水素を冷媒として含む冷媒圧縮式冷凍サイクルにおいて、冷凍サイクル中に次に挙げる（a）非凝縮性気体捕捉機構、（b）非凝縮性気体分離機構のどちらかの特殊機構を追加した構成である。前記冷媒としては、ハロゲン原子を含まない炭素数2から4の炭化水素を用いることを必須とするもので、たとえば、エタン、プロパン、ブタンなどを用いることができる。

【0006】まず上述した（a）タイプについて、図を用いて説明する。図1は、冷凍サイクルの全体構成図である。冷凍サイクルは、図1に示すように、冷凍圧縮機1、凝縮器2、キャピラリ等の膨張機構3、蒸発器4、さらにこれらを連結する配管5で構成される。また、四方弁6を有し、この切換によって作動媒体の流路を転換し、凝縮器2と蒸発器4の機能を交換させることができるものである。

【0007】（a）タイプの冷凍サイクルでは、冷凍サイクル中に非凝縮性気体捕捉機構7を配置する。非凝縮

性気体捕捉機構7は図1に示すように冷凍サイクルの分岐管5a中に設置することで、冷凍サイクルの圧力損失を最小にすることができる。この非凝縮性気体捕捉機構7は、主に水素が捕捉できる機構で冷凍サイクルに悪影響を与えるものでなければどのようなものでも構わないが、水素吸蔵合金を用いるのが、水素を捕捉する性能が高く好ましい。また、非凝縮性気体であるCOやCO<sub>2</sub>を除去するためには水分により吸着性能が劣化しないような細孔径0.5nm以上のゼオライトを用いるのが最適である。このように、水素吸蔵合金やゼオライトを用いることで冷凍サイクルに悪影響を及ぼす非凝縮性気体を除去することが可能になり、冷凍サイクルの信頼性が向上する。

【0008】水素吸蔵合金としては水素放出温度の高いものが冷凍サイクル運転中に水素が放出されことなく最適である。すなわち冷凍サイクル内で最も冷媒温度の高い、圧縮機吐出温度よりも高い水素放出温度を持っていることが好ましい。より具体的には水素放出温度が150℃以上の水素吸蔵合金をもちいるのが最適である。このような条件を満たすものとしてマグネシウム、マグネシウムニッケル合金、マグネシウムカルシウム合金、マグネシウム銅合金などのマグネシウム系水素吸蔵合金がある。これらは自重の5重量%程度の水素を吸蔵することができる。非凝縮性気体除去機構として、水素吸蔵合金を20g程度用いることで1g程度の水素を吸蔵することができる。これは水素0.5molに相当し、常温常圧で11リットルの気体水素を吸蔵できる。このようにして冷媒分解により生じた水素を取り除くことで、冷凍サイクルの信頼性を向上させることができる。

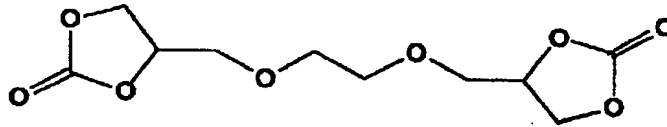
【0009】次に上述した（b）タイプの場合について説明する。（b）タイプについては、図2に示すように冷凍サイクル中に炭素数2～4の炭化水素は通過せず水素、CO、CO<sub>2</sub>を通過させる非凝縮性気体分離機構8を配置することによって実現できる。この冷媒と非凝縮性気体を分ける非凝縮性気体分離機構8は、分離膜を用いるのが簡便で好ましい。分離膜としてPTFEやポリイミドなどを用いることで水素やCO、CO<sub>2</sub>などの非凝縮性気体を冷凍サイクル内から大気中へ放出できる。その結果冷凍サイクル中の非凝縮性気体濃度が減少し、冷凍サイクルの信頼性を向上させることができる。

【0010】この非凝縮性気体分離機構8は図3に示すような分岐管5aを冷凍サイクル中に組み込むのが圧力損失を最小にできるので好ましい。図3において分離膜9は分岐管5aの末端に分離膜押え10で支持している。この分離膜9は100μm程度の厚膜で構わない。停止時においても内外の非凝縮性気体の濃度差によって非凝縮性気体は冷凍サイクル外へ放出される。

【0011】前記非凝縮性気体分離機構8は凝縮器2出口から蒸発器4入口までの間に設置することで高圧冷媒にさらされることがなく非凝縮気体を除去できるので最

適である。膜による分離においては内外の目的気体の分圧差で移動が起こるため、膜を透過しない冷媒による圧力は分離膜の劣化を促すだけなので冷凍サイクルの低圧部分に設置することによって非凝縮性気体の除去機構の信頼性が向上する。

【0012】なお、前記(a)タイプ、(b)タイプとして例示した本実施の形態では、冷凍機油として鉱油、アルキルベンゼン油などの冷媒との相溶油や、ポリカーボネート油などの相分離油を用いることができるが、ポリカーボネート油を用いるのが冷媒量を最小にすることができ、非凝縮性気体の発生を最小化できるので好ましい。なお、ポリカーボネート油を用いた場合は、COやCO<sub>2</sub>が発生するが、それらはゼオライトなどの非凝縮性気体除去機構で除去もしくはポリイミドなどの非凝縮性気体分離膜で冷凍サイクル外に放出することができる。 \*



【0015】なお、ここで比較例として、非凝縮性気体捕捉機構や非凝縮性気体分離機構のような、非凝縮性気体除去機構をもたない冷凍サイクルも同時に作成し比較検討をおこなった。非凝縮性気体の分析は、運転停止後に気相をサンプリングしガスクロマトグラフ(TCD検出器使用)により分析した。3000時間運転後、非凝縮性気体(水素、一酸化炭素、二酸化炭素)の合計の濃度は、本発明の特徴とする非凝縮性気体捕捉機構または非凝縮性気体分離機構のような非凝縮性気体除去機構を有するものでは500volppm以下であり、消費電力量に増加傾向は見られなかった。一方、これらの非凝縮性気体除去機構を持たない冷凍サイクルでは非凝縮性気体の合計が3000時間運転後には16000ppmに達し、消費電力量も運転開始直後から増加し3000時間運転後には7%増加した。このように本発明の実施例では非凝縮性気体の系内への滞留が少なく、消費電力量の増大も見られなかった。

【0016】

【発明の効果】以上のように、本発明によればハロゲン原子を含まない炭素数2から4の炭化水素を冷媒とした冷凍サイクルにおいて、冷凍サイクル中に非凝縮性気体捕捉機構を配することによって、冷凍サイクル内の非凝縮性気体を除去することができるので冷凍サイクルの信頼性の向上を図ることができる。また、非凝縮性気体捕捉機構は水素吸蔵合金を含むことによって炭素数2から4の炭化水素の分解によって生じる水素を効率よく吸蔵除去できるので冷凍サイクルの信頼性の向上を図ることができる。また、非凝縮性気体捕捉機構が細孔径0.5nm以上のゼオライトを含むことにより水分による性能低下を起こさずに非凝縮性気体であるCOやCO<sub>2</sub>を除去するこ

\*【0013】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて説明する。以上のようにして作成した(a)タイプ、(b)タイプの各冷凍サイクルについて、非凝縮性気体の発生量とエアコンの消費電力量の変化を検討した。ここで、非凝縮性気体捕捉機構としてはマグネシウム-カルシウム系水素吸蔵合金と細孔径1.0nmのゼオライトを用い、非凝縮性気体分離機構としてはポリイミド分離膜をそれぞれ用いた。また、冷凍機油として(化1)の分子構造を有するポリカーボネート200gを用い、冷媒R290(プロパン)350gとともに封入してスクロールコンプレッサを用いた冷凍サイクルを作成した。

【0014】

【化1】

とができるので冷凍サイクルの信頼性の向上を図ることができる。また、非凝縮性気体捕捉機構を冷凍サイクルの分岐管中に設置することによって冷凍サイクルの圧力損失を最小限に押さえながら非凝縮性気体の除去ができるので冷凍サイクルの信頼性向上を図ることができる。また、冷凍サイクル中に、炭化水素は通過せず水素やCO、CO<sub>2</sub>を通過させる非凝縮性気体分離機構を設けることによって冷凍サイクル内から非凝縮性気体を除去することができるので冷凍サイクルの信頼性向上を図ることができる。また、非凝縮性気体分離機構を凝縮器出口から蒸発器入口までの間に設置することにより非凝縮性気体分離機構の信頼性が向上し、冷凍サイクルの信頼性向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明冷凍サイクルの一実施の形態である、非凝縮性気体除去機構を備えた冷凍サイクルの全体構成図である。

【図2】 本発明冷凍サイクルの他の実施の形態である、非凝縮性気体分離機構を備えた冷凍サイクルの全体構成図である。

【図3】 図2の非凝縮性気体分離機構を冷凍サイクルの分岐管に設けた状態を示す断面図である。

【符号の説明】

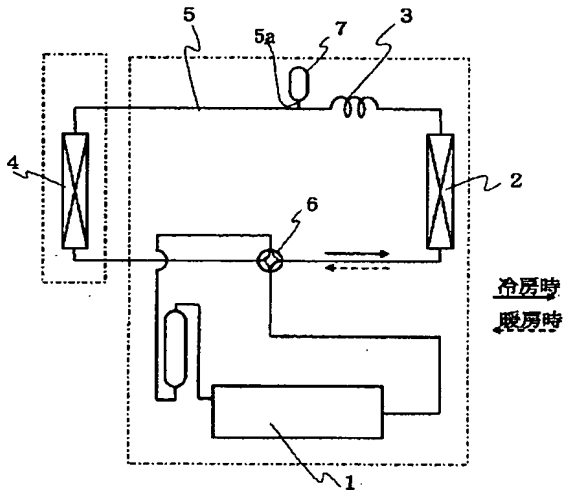
- 1 冷凍圧縮機
- 2 凝縮器
- 3 膨張機構
- 4 蒸発器
- 5 配管
- 5a 分岐管

- 6 四方弁  
7 非凝縮性気体捕捉機構  
8 非凝縮性気体分離機構

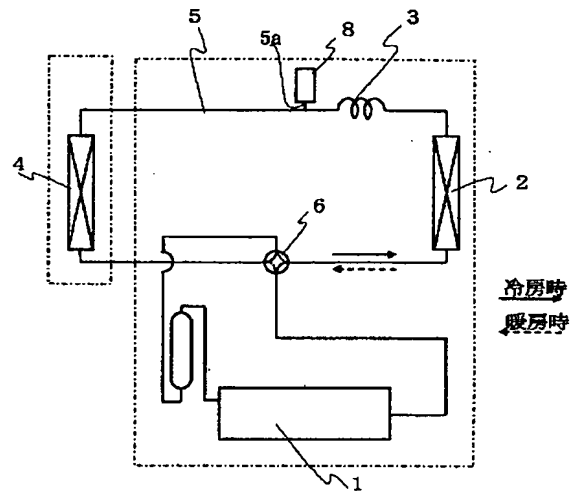
- \* 9 非凝縮性気体分離膜  
10 非凝縮性気体分離膜押え

\*

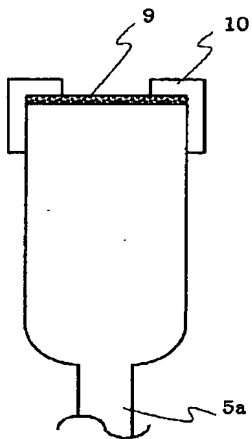
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 羽根田 完爾  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 藤高 章  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小林 義典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 葉丸 雄一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内